

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра общей и неорганической химии

Топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы
вода–триэтиламин–масляная кислота

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки 4 курса 411 группы
направления 04.03.01 «Химия»

Института химии
Досмухамбетовой Ольги Александровны

Научный руководитель
к.х.н., доцент

14.06.18 *Сур*
дата, подпись

М.П. Смотров

Заведующий кафедрой
д.х.н., профессор

14.06.18 *Черк*
дата, подпись

Д.Г. Черкасов

Саратов 2018 год

Введение

Экстракционные методы извлечения, разделения и концентрирования широко используются в технологической практике. Однако, им присущ ряд недостатков, основным из которых является применение легколетучих и горючих органических растворителей. Данная проблема может быть решена как традиционным путем – поиском нелетучих, негорючих экстракционных реагентов или разбавителей, так и нетрадиционным способом, например, извлечением ионов металлов в системах без органического растворителя. Одной из причин расслаивания этих систем является химическое взаимодействие между компонентами водного раствора, которое приводит к образованию нового соединения с ограниченной растворимостью в воде и возникновению замкнутой области расслоения.

Наиболее полную картину фазовых равновесий, необходимую для оптимизации экстракционных процессов можно получить путем построения диаграмм растворимости. Анализ этих диаграмм позволяет сделать выводы о границах области расслоения и характере взаимодействия компонентов. Также отмечено, что положение критической точки на диаграммах характеризует растворимость и взаимодействие компонентов в системе. Поэтому вопрос о координатах критической точки и факторах, влияющих на ее состав, является весьма важным при исследовании взаимной растворимости жидкостей.

Из литературы известно, что в системах с химическим взаимодействием компонентов замкнутая область расслоения с повышением или понижением температуры может исчезнуть через верхнюю или нижнюю (соответственно) трехкомпонентную критическую точку растворимости.

Настоящая бакалаврская работа посвящена изучению топологической трансформации фазовой диаграммы тройной системы вода–триэтиламин–масляная кислота с изменением температуры.

Задачи исследования:

1. Изучить визуально-политермическим методом фазовые равновесия и критические явления в тройной системе вода–триэтиламин–масляная кислота.
2. Построить и проанализировать изотермы тройной системы вода–триэтиламин–масляная кислота.

В выпускную квалификационную работу входили введение, две главы (литературный обзор и экспериментальная часть), заключение и список цитированной литературы (31 наименование). Работа изложена на 43 страницах, иллюстрирована 19 рисунками, содержит 6 таблиц.

Основное содержание работы

В первой главе были рассмотрены: свойства бинарных жидкостных систем составляющих тройную систему вода–триэтиламин–масляная кислота. Тройная система вода–триэтиламин–масляная кислота включает в себя три двойные: вода–масляная кислота, вода–триэтиламин и триэтиламин–масляная кислота. По литературным данным двойная система вода–масляная кислота относится к системам эвтектического типа [1]. Ниже линии кристаллизации находится метастабильная область расслаивания с верхней критической температурой растворения. Двойная система вода–триэтиламин относится к расслаивающимся системам с нижней критической температурой растворимости (НКТР) [2]. Данных о свойствах смесей триэтиламина и масляной кислоты в литературе нами не найдено. Однако имеются данные о свойствах смесей уксусной кислоты и триэтиламина [3]. В работе есть данные, что уксусная кислота и триэтиламин образуют соединение.

Предварительно нами был произведен квантово-химический расчет констант равновесия процессов образования ассоциатов между компонентами тройной системы вода–триэтиламин–масляная кислота. Расчет проводили полуэмпирическими методами MNDO, AM1, PM3 с помощью программы ChemBio 3D Ultra. Расчет показал, что возможно образование

ассоциатов между молекулами: воды и триэтиламина, воды и масляной кислоты, масляной кислоты и триэтиламина, масляной кислоты и масляной кислоты (димер). Наибольшее значение K_p имеет процесс образования ассоциата триэтиламина и масляной кислоты, что видимо связано с кислотно-основным взаимодействием.

Проведен обзор литературы по тройным жидкостным расслаивающимся системам. Среди трехкомпонентных систем с жидким двухфазным равновесием существуют системы, которые в некотором температурном интервале характеризуются грушевидной областью расслоения, которая уменьшается в размерах с повышением или понижением температуры, становится замкнутой, заканчивается верхней или нижней (соответственно) трехкомпонентной критической точкой растворимости K . Одной из причин расслаивания этих систем является химическое взаимодействие между компонентами водного раствора, которое приводит к образованию нового соединения с ограниченной растворимостью в воде и возникновению замкнутой области расслоения. Данных о системе вода–триэтиламин–масляная кислота нами не найдено.

Во второй главе приводится характеристика исследуемых веществ, их очистка и идентификация; методика исследования смесей визуально-политермическим методом; политермическое исследование равновесий в тройной системе вода–триэтиламин–масляная кислота; построение изотерм на основе полученных политерм и обсуждение результатов.

В работе использовали три вещества: воду, масляную кислоту и триэтиламин. Бидистиллированную воду получали на аппарате DEM-20 “MERA – POLNA” и идентифицировали по температуре кипения и показателю преломления ($t_{\text{кип.}}=100.0^\circ\text{C}$, $n_D^{20}=1.3330$) хорошо согласуется со справочными данными [4]. Препарат триэтиламина квалификации “ч” (Вектон, Россия) очищали по методике [5]. Для работы отбирали фракцию с температурой кипения $90.0-91.0^\circ\text{C}$. Растворитель идентифицировали по

температуре кипения ($T_{\text{кип.}}=89.4^{\circ}\text{C}$) и показателю преломления ($n_D^{20}=1.4007$). Препарат масляной кислоты квалификации «ч.» (Ереванский завод химреактивов) осушали над сульфатом магния в течение недели при периодическом встряхивании. Далее отделяли от осадка декантацией и перегоняли на установке с елочным дефлегматором высотой 0.2 м, и отбирали фракцию, кипящую в интервале $164-165^{\circ}\text{C}$. Показатель преломления, измеренный нами ($n_D^{20}=1.3977$), хорошо согласуется со справочными данными ($n_D^{20}=1.3977$) [4].

Для политермического исследования растворимости и фазовых равновесий в тройной жидкостной системе использовали визуально-политермический метод. Суть метода состоит в определении температуры перехода из одного фазового состояния в другое при нагревании и охлаждении смесей компонентов. Смеси двух или трех компонентов готовили, взвешивали на аналитических весах ВЛР–200-М с абсолютной точностью $\pm 1.5 \cdot 10^{-4}$ г в стандартных ампулах ПВШ-6 из термостойкого стекла объемом 6 мл.

Для трехкомпонентной системы эти смеси составляли таким образом, чтобы их составы изменялись по выбранному сечению треугольника состава. Ампулы со смесью запаивали. При определении температур фазовых переходов в интервале $10-40^{\circ}\text{C}$ эти ампулы поочередно помещали в термостатируемый химический стакан объемом 1 л. В качестве теплоносителя применяли воду. При определении температур фазовых переходов в интервале $-15-10^{\circ}\text{C}$ ампулы помещали в термостатируемую камеру криостата «Криовист-05» объемом 12 л. В качестве теплоносителя применяли 96%-ный этиловый спирт. Вблизи температуры фазового перехода нагревание и охлаждение теплоносителя проводили с малой скоростью.

Температуру фазового перехода в случае жидкофазных равновесий определяли путем последовательного нагревания, и охлаждения каждой смеси, отмечая визуально образование или исчезновение второй жидкой

фазы. Признаком установления равновесия в гетерогенной смеси была воспроизводимость результатов измерений температуры фазового перехода. Температуру фазового перехода с образованием / растворением твердой фазы определяли путем медленного нагревания при периодическом интенсивном перемешивании ампулы, отмечая визуально исчезновение последнего кристалла. Затем ампулу со смесью охлаждали до выпадения кристаллов, и опыт повторяли до получения совпадающих результатов.

По результатам исследований строили графические зависимости температур фазовых переходов от содержания одного компонента (или смеси двух компонентов определенного состава) в смесях всех компонентов системы.

Политермическое изучение растворимости в тройной системе вода–триэтиламин–масляная кислота было проведено для смесей компонентов по одиннадцати сечениям треугольника состава. Сечения I–IX характеризовались переменным содержанием масляной кислоты и постоянным соотношением масс триэтиламина и воды. Сечение X характеризовалось переменным содержанием воды и постоянным соотношением масс масляной кислоты и триэтиламина. Сечение XI характеризовалось переменным соотношением воды и триэтиламина и постоянным содержанием масляной кислоты.

Политермы сечений I–VII аналогичны они состоят из двух кривых. Первая кривая представляет собой линию, отделяющую поле гомогенных растворов ℓ от поля расслоения $\ell_1 + \ell_2$. Вторая кривая отвечает плавлению льда. Она разделяет поле насыщенных растворов $\ell+S$ и поле гомогенно-жидкого состояния ℓ (ℓ_1 – органическая фаза, ℓ_2 – водная фаза, S – твердая фаза, представляющая лед).

Политермы сечений VIII–IX состоят из одной кривой, которая представляет собой линию, отделяющую поле гомогенных растворов ℓ от поля расслоения $\ell_1 + \ell_2$ (ℓ_1 – органическая фаза, ℓ_2 – водная фаза, S –

твердая фаза, представляющая лед). Стоит обратить внимание, что на политерме IX минимум равен -38.8°C , это указывает на то, что температура нижней трехкомпонентной критической точки будет близка к этой температуре.

Политерма сечения X состоит из двух кривых. Первая кривая представляет собой линию, отделяющую поле гомогенных растворов ℓ от поля расслоения $\ell_1 + \ell_2$. Вторая кривая отвечает плавлению льда. Она разделяет поле насыщенных растворов $\ell_1 + \ell_2 + S$ и поле расслоения $\ell_1 + \ell_2$ (ℓ_1 – органическая фаза, ℓ_2 – водная фаза, S – твердая фаза, представляющая лед). Политерма сечения XI состоит из одной кривой, которая представляет собой линию, отделяющую поле гомогенных растворов ℓ от поля расслоения $\ell_1 + \ell_2$ (ℓ_1 – органическая фаза, ℓ_2 – водная фаза, S – твердая фаза, представляющая лед).

Результаты политермических исследований использовали для построения изотермических фазовых диаграмм на треугольнике разреза системы при восьми температурах : $25.0, 18.3, 15.0, 10.0, 7.0, 0.0, -5.0$ и -10.0°C . На изотерме при 25.0°C существует достаточно большое по размерам поле расслоения $I_1 + I_2$, примыкающее к стороне $\text{H}_2\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ треугольника состава, и поле гомогенных растворов I. При этой температуре диаграмма тройной системы вода–триэтиламин–масляная кислота относится к диаграммам с расслоением кусочного типа. Стоит отметить, что введение всего лишь нескольких процентов воды в гомогенные смеси масляной кислоты и триэтиламина, с содержанием амина от 59 до 100 масс.%, приводит к уменьшению взаимной растворимости компонентов и, как следствие, расслоению этих смесей. При понижении температуры взаимная растворимость в двойной системе вода–триэтиламин увеличивается и при температуре 18.3°C становится неограниченной. На изотерме при 18.3°C область расслоения становится замкнутой и касается стороны $\text{H}_2\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ треугольника состава, в точке отвечающей критическому составу этой

двойной системы. Размер поля расслоения при этом практически не меняется.

С дальнейшим понижением температуры область расслоения отрывается от стороны треугольника $\text{H}_2\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$. На изотермах при 15, 10,7 и 0°C диаграмма тройной системы характеризуется замкнутой областью расслоения, находящейся внутри треугольника состава. Видно, что размеры области расслоения уменьшаются, т.е. с уменьшением температуры увеличивается взаимная растворимость компонентов тройной системы вода–триэтиламин–масляная кислота.

Ниже 0°C начинается кристаллизация льда. На изотермах при –5 и –10°C помимо поля расслоения и поля гомогенно-жидкого состояния появляется поле кристаллизации льда, которое увеличивается в размерах с понижением температуры. Поле расслоения с понижением немного уменьшается.

Таким образом, нами выявлена топологическая трансформация тройной системы вода–триэтиламин–масляная кислота. Установлено, что при температурах выше 18.3°C диаграмма этой тройной системы относится к тройным расслаивающимся системам кусочного типа. Ниже 18.3°C изотермы характеризуются замкнутой областью расслоения, размер которой уменьшается с понижением температуры. Из анализа политерм видно, что нижняя тройная критическая температура растворения в данной тройной системе должна быть около –40°C.

Заключение.

Визуально-политермическим методом изучены фазовые равновесия в тройной системе вода–триэтиламин–масляная кислота. Построены одиннадцать политерм. Из анализа политерм видно, что температура нижней трехкомпонентной критической точки растворения в данной тройной системе должна быть около –40°C.

Построены изотермы фазовых равновесий тройной системы вода–триэтиламин–масляная кислота при: 25.0, 18.3, 15.0, 10.0, 7.0, 0.0, –5.0 и –10.0°C. Выявлена топологическая трансформация. Установлено, что при температурах выше 18.3°C диаграмма этой тройной системы относится к тройным расслаивающимся системам кусочного типа. Ниже 18.3°C изотермы характеризуются замкнутой областью расслоения, размер которой уменьшается с понижением температуры.

Список используемой литературы

1. Кузнецова И.К., Бергман А.Г. Термический анализ тройной системы мочевины–вода–масляная кислота // Журн. общ. химии. 1956. Т.26, №5. С.1335–1340.
2. Черкасов Д.Г., Ильин К.К. Политермическое исследование высаливания триэтиламина из водных растворов нитратом натрия // Журн. прикл. химии. 2011. Т.84, № 3. С.396–402.
3. Kohler F., Liebermann E., Miksch G., Kainz C. On the Thermodynamics of the Acetic–Triethylamine System // J. Phys. Chem. 1972. V.76, № 19. P. 2767–2768.
4. Химическая энциклопедия // Гл. ред. И.Л. Кнунянц М.: Сов. энциклопедия. 1988–1998. Т. 1–5.
5. Лабораторная техника органической химии: Пер. с чеш. / Под ред. Б. Кейла. М.: Мир, 1966. 751 с.

14.06.18

